

POLYSULFIDE-BASED RESIN AND LENS CONSISTING OF THE SAME RESIN

Patent Number: JP3084031
Publication date: 1991-04-09
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 03
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☒ JP3084031
Application Number: JP19890220349 19890829
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G75/04; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP3084028B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the title resin having high refractive index and extremely low disperse and suitable for lens by reacting bis[(mercaptoethyl) thio]mercaptopropane with a compound having plural reactive unsaturated bonds.

CONSTITUTION: The objective resin obtained by reacting (A) 1,2-bis[(2- mercaptoethyl)thio]-3-mercaptopropane expressed by the formula with (B) a compound (e.g. reaction product of diaziridenepentaerythritol and ethylene glycol) having two or more reactive unsaturated bonds in one molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-84031

⑬ Int. Cl.³

C 08 G 75/04
G 02 B 1/04

識別記号

NTW

庁内整理番号

8721-4 J
7102-2 H

⑬ 公開 平成3年(1991)4月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ポリスルフィド系樹脂およびその樹脂よりなるレンズ

⑮ 特 願 平1-220349

⑯ 出 願 平1(1989)8月29日

| | | | |
|---------|------------------------------|-----|---------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 金 村 | 芳 信 | 神奈川県横浜市栄区飯島町2882 |
| ⑰ 発 明 者 | 笹 川 | 勝 好 | 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510 |
| ⑰ 発 明 者 | 今 井 | 雅 夫 | 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10 |
| ⑰ 発 明 者 | 鈴 木 | 順 行 | 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28 |
| ⑰ 出 願 人 | 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 | | |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 若 林 忠 | | |

明 細 書

1. 発明の名称

ポリスルフィド系樹脂およびその樹脂よりなるレンズ

2. 特許請求の範囲

1) 式(1)



で表わされる1,2-ビス[(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパンと1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物を反応させて得られるポリスルフィド系樹脂。

2) 式(1)



で表わされる1,2-ビス[(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパンと1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物を反応させて得られるポリスルフィド系樹脂よりなるレンズ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高屈折率で、極めて低分散であり、モノマー取扱い時および後加工時において、硫黄具の極めて少ないポリスルフィド系樹脂およびその樹脂よりなるレンズに関する。

〔従来の技術〕

プラスチックレンズは無機レンズに比べ軽量で割れにくく、染色が容易なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下D.A.C.と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。しかしながら屈折率が無機レンズ($n_o = 1.52$)に比べ $n_o = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の

光学物性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。

高屈折率を与えるレンズ用樹脂として、多価アリル化合物、多価アクリル化合物と多官能チオールからなるレンズ（特開昭59-87213、同59-19392、同63-234032）が提案されている。

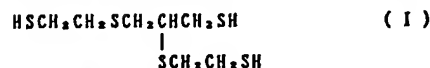
〔発明が解決しようとする課題〕

前記の高屈折率を与えるレンズ用樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であり、屈折率を向上させるべく、分子内にナフタレン環等の芳香環を有しているために分散が大きい、耐候性が悪いなどの欠点を有している。さらにこれらの樹脂に使用される多官能ポリチオールは硫黄臭の強いものが多く、モノマー取扱い時、あるいは後加工時において、作業者に不快感を与える問題があった。

〔課題を解決するための手段〕

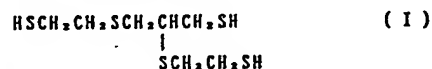
このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検

討を加えた結果、多官能チオールとして式（I）



で表わされる新規な極めて硫黄臭の少ないメルカプト化合物を見出し、このメルカプト化合物と1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物を反応させることによって得られる樹脂およびその樹脂よりなるレンズが前述の問題を解決し、優れた光学物性を持つことを見出した。

すなわち、本発明は式（I）



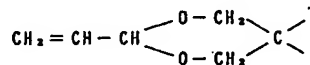
で表わされるメルカプト化合物を1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物と反応させて得られるポリスルフィド系樹脂およびその樹脂からなるレンズである。

本発明において用いられる1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物としては、1分子中に合計2個以上のアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリルエーテル基、アリ

ルカーボネート基、アリリデン基等を有する化合物である。それらは、①アセタール系化合物、②フェノールおよびビスフェノール系化合物、③イソシアヌル酸の誘導体、④トリアジン系化合物、⑤その他多価アルコールおよび多価チオール誘導体、⑥その他の化合物に大別される。以下、それらについて具体的に説明する。

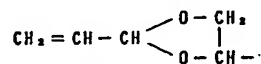
①アセタール系化合物

本発明に用いられるアセタール系化合物とは、（不飽和ジオキサン型）



および/または

（不飽和ジオキソラン型）



で表される不飽和シクロアセタール基を1分子中に少なくとも2個有する不飽和シクロアセタール化合物である。

これらのアセタール系化合物としては、次の

(i) ないし(v)の化合物などを挙げることができる。

(i) ジアリリデンペンタエリスリトール、トリアリリデンソルビトール、ジアリリデン-2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノンまたはこれらの混合物。

(ii) (a) ジアリリデンペンタエリスリトール及び(または)ジアリリデン-2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノンと

(b) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリエチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のエチレンオキシド付加物、分子量1500以下の末端水酸基

含有ポリエステルなどのポリオール、(c) ジチオグリコール、ジペンテンジメルカプタン、エチルシクロヘキシルジメルカプタン、1,6-ヘキサンジメルカプタンなどのポリチオール、チオグリコール酸、β-メルカプトプロピオン酸または、メルカプトコハク酸と上記ポリオールとの反応によって得られるエステル化合物などのごとき、1分子あたり水酸基及び(または)メルカプト基を合計2個以上含む化合物、(d) フェノール、クレゾールおよびこれらのホルマリン縮合によって得られるノボラック、ビスフェノールF、ビスフェノールAなどのフェノール類、(e) ベンゼンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、クロルベンゼンスルホンアミドなどのアリールスルホンアミド類、または(f) これらの混合物との反応生成物。

(iii) モノアリリデントリメチロールプロパン及び(または)モノアリリデントリメチロールエタンとトリレンジイソシアネート、ポリアルキレンアリルイソシアネート、メタフェニレンジイソ

シアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物との反応生成物。

(iv) モノアリリデントリメチロールプロパン及び(または)モノアリリデントリメチロールエタンとコハク酸無水物、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物との付加半エステル化物。

(v) モノアリリデントリメチロールプロパン及び(または)モノアリリデントリメチロールエタンとカルボン酸無水物との付加半エステル化物と、多価グリシジルエーテル型エポキシ化合物やフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸などのグリシジルエステル型エポキシ化合物などのエポキシ化合物とを反応させて得られる化合物。

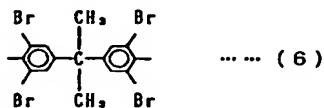
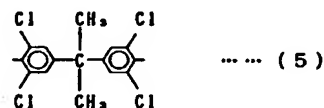
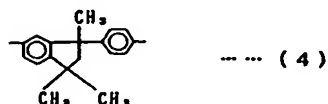
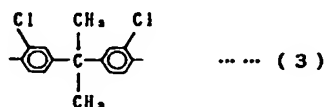
②フェノールおよびビスフェノール系化合物

本発明に用いられるフェノールおよびビスフェノール系化合物は、1分子中に少なくとも2個の

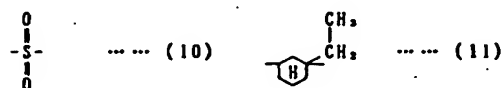
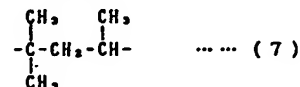
アクリロイル基、メタクリロイル基、アリルエーテル基、アリルカーボネート基を有するフェノール類およびビスフェノール類であり、本発明に利用されるものとしては式(II)で示されるものが例示される。

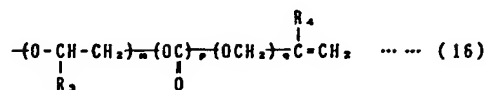
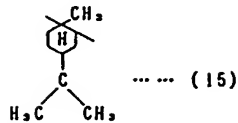
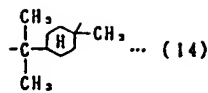
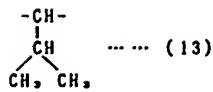


式中、 n_1 、 n_2 は1~4の整数、Xは(1)~(6)式で示される構造のもの、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に(16)式で示される構造のものである。



ここで(1)式中Yは(7)~(15)式等で示す構造のものである。





式中、 R_3 、 R_4 は水素原子、メチル基、エチル基、クロルメチル基、ブロムメチル基を示し、 m は0~5の整数、 p 、 q は0又は1である。

③ イソシアヌル酸の誘導体

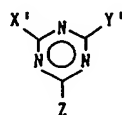
本発明に用いられるイソシアヌル酸誘導体は、1分子中に少なくとも2個のアクリロイル基、メタクリロイル基、アリルエーテル基、アリルカーボネート基を有するイソシアヌル酸誘導体であり、以下のものが例示される。

1) イソシアヌル酸にエチレンオキサイド、プロ

タクリロイルキシエチル) アセトキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルキシエチル)アリルイソシアヌレート、ビス(2-メタクリロイルキシエチル)アリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどがあげられる。

④ トリアジン系化合物

本発明に用いられるトリアジン系化合物は、1分子中に少なくとも2個のアクリロイル基、メタクリロイル基、アリルエーテル基、アリルカーボネート基を有するトリアジン系化合物であり、式(Ⅲ)で示される化合物、もしくはこれらがホルマリン、多価アルコール、エチレンオキサイドなどを介しオリゴマー化した化合物などである。



(Ⅲ)

(Ⅲ) 式中、 X^1 、 Y^1 、 Z は、水素、アルキル基、アルコキシ基を(メタ)アクリル変性したものの

ビレンオキサイドなどアルキレンオキサイドを付加して得られる多価アルコール。

2) イソシアヌル酸にエピクロルヒドリンを付加し、脱塩酸して得られるエポキシ化合物に多価アルコールを反応させて得られる多価アルコール。

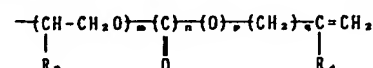
3) イソシアヌル酸とアクリルアミドの反応物をメチロール化した多価アルコール。

以上の多価アルコール及びイソシアヌル酸にアクリル酸、メタアクリル酸、アリルクロロホーマート、アリルアルコール、ハロゲン化アリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルを反応させたイソシアヌル酸誘導体。

代表的なものとしてはトリス(2-アクリロイルキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-メタクリロイルキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルキシエチル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-メタクリロイルキシエチル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルキシエチル)-2-アセトキシエチルイソシアヌレート、ビス(2-メ

もしくは $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OR}^1 \\ | \\ -\text{N} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OR}^2 \end{array}$ を示す。

ただし、 R^1 、 R^2 は水素、メチル基、エチル基、プロピル基の如き脂肪族アルキル基、ベンジル基の如き芳香族アルキル基、もしくは



式中、 R_3 、 R_4 は水素原子、メチル基、エチル基、クロルメチル基、ブロムメチル基を示し、 m は0~5の整数、 n 、 p 、 q は0又は1である。

このトリアジン系化合物の代表的なものとしては、

- (1) N、N'-ビス(メタ)アクリロイルメチル-N、N',N'',N'''-テトラキス(メタ)アクリロイルメチルメラミン、N、N、N',N''-ビス(メタ)アクリロイルメチル-N',N''-ビス(メタ)アクリロイルメチルメラミン、
- (2) N、N、N',N'',N''',N''''-ヘキサキス(2-(メタ)アクリロイルエトキシメチル)メラミン、
- (3) 2,4-ビス[N,N'-ビス(2-(メタ)アクリロ

イルエトキシ) エトキシメチル)] アミノ-6- エトキシ-1,3,5- トリアジン、

(4) 2,4-ビス [p-(2-(メタ) アクリロイルエトキシ) フェニルオキシ] -6- [(N,N-ビス [(2-(メタ) アクリロイルエトキシ) エトキシメチル)] アミノ)] -1,3,5- トリアジン、

(5) 2,2-ビス [4- [(N, N', N"- トリスメトキシメチル-N', N"- (2-(メタ) アクリロイルエトキシ) メチル) メラミニルオキシ] フェニル] プロパンなどを挙げることができる。

また、オリゴマー化に用いる多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸のエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

⑤その他多価アルコール、多価チオール誘導体

本発明に用いられる前述以外の多価アルコール

ブチル-3- メチルフェノール)、1,3-ビス (2-ヒドロキシエチルチオエチル) シクロヘキサンなど含硫の多価アルコールなど及びそれらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドが付加した多価アルコールとアクリル酸、メタアクリル酸、アリルクロロホーマート、アリルアルコール、ハロゲン化アリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルの反応させたものである。

本発明に用いられる多価チオール誘導体とは、ポリチオール、メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を有するポリチオール、ヒドロキシル基とメルカプト基を有する化合物、ヒドロキシル基を有し、メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を有する化合物であり、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、

誘導体とは、

1) エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ジペンタエリスリトールなど脂肪族多価アルコール。

2) [4-(ヒドロキシエトキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ) スルフィド、ビス [2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ) -6- ブチルフェニル] スルフィド、ビス (2-ヒドロキシエチル) スルフィド、1,2-ビス (2-ヒドロキシエチルメルカプト) エタン、ビス (2-ヒドロキシエチル) ジスルフィド、1,4-ジチアン-2,5- ジオール、ビス (2,3-ジヒドロキシプロピル) スルフィド、テトラキス (4-ヒドロキシ-2-チオブチル) メタン、4,4'-チオビス (6-tert-

1,2-シクロヘキサジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3- ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2- ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3- ジチオール、1,1-ビス (メルカプトメチル) シクロヘキサン、2,3-ジメルカプトコハク酸 (2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、ビス (2-メルカプトエチル) エーテル、エチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタ

エリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の脂肪族ポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物、1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン

ン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ベンタン等の芳香族ポリチオール、また2,5-ジクロロベンゼン-1,3-ジチオール、1,3-ジ(p-クロロフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、3,4,5-トリブロム-1,2-ジメルカプトベンゼン、2,3,4,6-テトラクロル-1,5-ビス(メルカプトメチル)ベ

チル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン

ンゼン等の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換芳香族ポリチオールまた、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、及びそれらの塩素置換体、臭素置換体等ハロゲン置換化合物、

メルカプト基以外にも少なくとも1つの硫黄原子を含有する2官能以上のポリチオールとしては、例えば1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)

ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等の芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス

(3-メルカプトプロピルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-

メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコー

ル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、等の脂肪族ポリチオール、3,4-チオフエンジチオール、ビスムチオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等の複素環化合物等。さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体。

また、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物としては、例えば2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2,4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカ

ブトフェノール、3,4-ジメルカプト-2-プロパノール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメルカプト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、等が挙げられる。さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体。

また、ヒドロキシ基を有し、メルカプト基以外に少なくとも1つの硫黄原子を含むメルカプト化合物としては、例えば、ヒドロキシメチル-トリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-

メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチル-トリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン等。さらにはこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体。

などの多価チオール及びそれらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドが付加した多価アルコールとアクリル酸、メタクリル酸、アリルクロロホーメート、アリルアルコール、ハロゲン化アリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルの反応させたものである。

⑤その他の化合物

その他の化合物としては、

- 1) ジアリルフタレート、ジアリルサクシネート、チオジ酢酸、ジチオジ酢酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸、リンゴ酸などの多価カルボン酸のアリルエステル、メタリルエステル、
- 2) ジビニルベンゼン、ジビニルアジベートなど

のビニル化合物、

- 3) イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、MDIなど多価イソシアネートとアリルアルコールの反応生成物、
 - 4) ジシクロペンタジエン、ジブテンなどのポリオレフィン化合物
- などが挙げられる。

以上の1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

式(1)で表わされるメルカプト化合物と1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物の使用割合は、不飽和結合/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

本発明の樹脂はモノマー混合物を加熱したり、紫外線を照射して得ることができる。その際、熱重合開始剤や光重合開始剤を使用してもよい。

熱重合を行なう場合は、過酸化ベンゾイル、ジ

イソプロピルパーオキシジカーボネート、アゾビスイソプロチロニトリル、アゾジシクロヘキサノカルボニトリル、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、アゾビスメチルバレロニトリルまたはこれらの混合物等通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。

紫外線硬化による場合には、一般に知られているベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイル-プロパン、ベンジル、チオキサントン、ジフェニルスルフィド等の光増感剤を使用することができる。

これらの重合開始剤は一般にモノマー混合物に対し、10重量%程度を上限として用いられる。

本発明のポリスルフィド系樹脂は、通常注型重合法により得られる。具体的には1分子中に2個以上の反応性不飽和結合を有する化合物と、式(1)で表わされるメルカプト化合物を混合する。その際、必要があれば前述の重合開始剤や、

紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などを加えモールド中に注入して重合させる。

このようにして得られる本発明のポリスルフィド系樹脂はモノマー取扱い時の硫黄臭による不快感や、後加工時の硫黄臭による不快感が無く、物的には高屈折率であるばかりでなく、極めて低分散、低吸湿かつ無色透明であり、軽量で耐候性、耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料や、グレーシング材料として好適である。

また、本発明のレンズは、本発明のポリスルフィド系樹脂を素材として注型重合法により製造できるが、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的、化学的処理を施すことができる。

〔実施例および比較例〕

以下、本発明を実施例および比較例により具体

よりなるモールド型中に注入し、次いで加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_D = 1.63$ 、アッベ数 $V_D = 40$ であった。また、モノマー取扱い時、後加工時の硫黄臭もなかった。

実施例-2～8、比較例-1～3

実施例-1と同様にして表-1の組成で樹脂化を行ない、結果を表-1に示した。

的に説明する。なお、得られたレンズの性能は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッベ数：ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーオメータにレンズ用樹脂をセットし、20時間経たところでレンズを取り出し、試験前のレンズ用樹脂の色相と比較した。

評価基準は、変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

外 観：目視により観察した。

臭 気：モノマー混合時に硫黄臭の強いものを(×)、ほとんど無いものを(○)、少し有るものを(△)とした。

実施例-1

トリアリルイソシアヌレート25gと1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン26gを混合し、アゾビスイソプロクロニトリル 0.5gを加え、ガラスモールドとガスケット

表 1

| | 反応性不飽和結合を有する化合物 (モル) | ポリチオール (モル) | 屈折率 | アッペ数 | 耐候性 | 外観 | 臭気 |
|------------|--------------------------------------|--|------|------|-----|------|----|
| 実施例 - 1 | トリアリルイソシアヌレート (0.1) | 1,2-ビス [(2-メルカプトエチル) チオ] -3-メルカプトプロパン (0.1) | 1.63 | 40 | ○ | 無色透明 | ○ |
| - 2 | ジアリリデンペンタエリスリット (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.60 | 44 | ○ | 〃 | ○ |
| - 3 | ジビニルベンゼン (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.67 | 32 | ○ | 〃 | ○ |
| - 4 | 1,3-ビス (アリルチオメチル) ベンゼン (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.63 | 39 | ○ | 〃 | ○ |
| - 5 | エチレングリコールビス (アクリレート) (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.61 | 44 | ○ | 〃 | ○ |
| - 6 | トリアリルシアヌレート (0.1) | 全 上 (0.1) | 1.63 | 40 | ○ | 〃 | ○ |
| - 7 | ジプロモネオペンチルグリコール ビス (アクリレート) (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.63 | 41 | ○ | 〃 | ○ |
| - 8 | メルカプトエチルスルフィド ビス (アクリレート) (0.1) | 全 上 (0.07) | 1.66 | 35 | ○ | 〃 | ○ |
| 比較例 - 1 | トリアリルイソシアヌレート (0.1) | ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.08) | 1.58 | 47 | ○ | 〃 | △ |
| - 2 | トリアリルイソシアヌレート (0.1) | キシリレンジチオール (0.15) | 1.63 | 35 | ○ | 〃 | × |
| - 3 | ジアリリデンペンタエリスリット (0.1) | ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.05) | 1.54 | 52 | ○ | 〃 | △ |